

13.09.2004

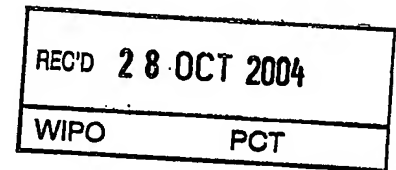
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-010423  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-010423]



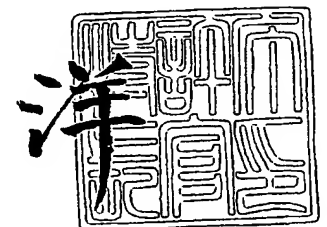
出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3092983

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050052  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/16  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 中島 潤二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大島 積  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072431  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石井 和郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117972  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河崎 真一  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066936  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0114078

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

- (a) 複合リチウム酸化物からなる正極、
- (b) リチウムイオンが出入り可能な負極、
- (c) セパレータ、
- (d) 非水溶媒からなる電解液、および
- (e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜、を具備するリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜は、酸化チタン粉末および結着剤からなり、前記結着剤は、非水溶性であるとともに 200℃未満の結晶融点を有さず、かつ 200℃以上の分解開始温度を有し、前記負極が、ゴム性状高分子および水溶性高分子を含むリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記酸化チタンが、アナターゼ型である請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 3】**

前記結着剤が、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子からなる請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 4】**

前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回されている請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 5】**

前記酸化チタン粉末と前記結着剤との合計に占める前記酸化チタン粉末の含有率が、50重量%以上99重量%以下である請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 6】**

前記多孔膜の厚みが、0.5  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下である請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 7】**

前記セパレータの厚みが、8  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下である請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れ、生産性の良いリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電子的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータが介在している。リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが用いられている。

【0003】

しかしながら、これら樹脂シートからなるセパレータは、概して低温で収縮しやすく、内部短絡を起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらなる反応熱を発生させ、異常過熱を促進する可能性がある。

【0004】

そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるために、樹脂シートからなるセパレータの表面に、無機粒子を含む多孔膜を形成する技術が提案されている（特許文献1、2参照）。

また、ガラス転移点の低い樹脂からなる多孔膜を電極上に形成する技術が提案されている（特許文献3参照）。

また、目的は異なるが、アルミナなどの無機粒子および水溶性高分子からなる保護層を電極上に形成する技術が提案されている（特許文献4参照）。

さらに、樹脂からなる結着剤と粒径0.1～50 $\mu$ mのアルミナ粉末もしくはシリカ粉末とを含有する電極コーティング技術も提案されている（特許文献5参照）。

【0005】

【特許文献1】 特開2001-319634号公報

【特許文献2】 特開2002-8730号公報

【特許文献3】 特開平11-144706号公報

【特許文献4】 特開平9-147916号公報

【特許文献5】 特許第3371301号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1、2の提案においては、多孔膜が樹脂シートからなるセパレータの表面に形成されているため、セパレータが収縮すると、これに伴って多孔膜も収縮するという欠点を有する。これらの技術は、そもそもリチウムデンドライトの成長抑制や高率放電特性の向上を目的としたものであり、内部短絡や釘刺し時の安全性を保障し得るものではない。

【0007】

また、特許文献3の提案は、短絡発熱時にガラス転移点の低い樹脂を軟化させてシャットダウン効果を発現させることを意図したものである。この提案の場合、例えば釘刺し試験では、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超えてしまい、樹脂の軟化が進みすぎたり、樹脂が焼失したりして、異常過熱を引き起こす場合がある。従って、樹脂のシャットダウン機構は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。

【0008】

特許文献4の提案においては、保護層が、耐熱性に優れる無機粒子と、ポリアクリル酸誘導体もしくはセルロース誘導体などの水溶性高分子を含むため、短絡発熱時における保

護層自体の変形抑止は期待できる。

【0009】

しかし、リチウムイオン二次電池の負極には、現在一般的にスチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) もしくはその変性体からなるゴム性状高分子を負極結着剤として用いることが多い。ゴム性状高分子は、従来より負極結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン (PVDF) などよりも、使用量が少量で済み、負極によるリチウムイオン受け入れ性が向上するためである。

【0010】

負極合剤にゴム性状高分子を含ませる場合、負極合剤層を電極芯材 (銅箔など) に担持させるために、通常は、水溶性高分子からなる増粘剤をゴム性状高分子と併用する必要がある。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が主流である。このような負極に、特許文献4の水溶性高分子を含む保護層を塗布した場合、負極中の増粘剤が、乾燥前の保護層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形するという不具合が生じる。変形を免れた負極は実用に供し得るものの、生産歩留が大幅に低下するため、特許文献4の技術は実用に適さない。

【0011】

また、特許文献4、5のように、アルミナ粉末を用いる場合、 $\alpha$ -アルミナを用いない限り、十分な耐電解液性が得られない。しかし、現在の技術では、粒径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の  $\alpha$ -アルミナは生産が難しく、そのため多孔膜の細密充填構造、空隙率および孔径を制御するにも限界がある。また、アルミナは、研磨剤としても使用されているように、硬度が高いため、電極表面を傷つけることがあり、多孔膜の原料ペースト作製時に混練機の釜を痛めるといった問題もある。一方、シリカ粉末を用いる場合、電解液内の HF (弗酸) がシリカを侵すため、寿命と信頼性の面で実用に適さない。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記課題を鑑み、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の変形を防止するとともに、耐熱性に優れた多孔膜を従来の樹脂シートからなるセパレータと併用することにより、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることを目的とする。

【0013】

すなわち、本発明は、

- (a) 複合リチウム酸化物からなる正極、
- (b) リチウムイオンが出入り可能な負極、
- (c) セパレータ、
- (d) 非水溶媒からなる電解液、および
- (e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜、を具備するリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜は、酸化チタン粉末および結着剤からなり、前記結着剤は、非水溶性であるとともに  $200^\circ\text{C}$  未満の結晶融点を有さず、かつ  $200^\circ\text{C}$  以上の分解開始温度を有し、前記負極が、ゴム性状高分子および水溶性高分子を含むリチウムイオン二次電池に関する。

【0014】

前記酸化チタンは、アナターゼ型であることが好ましい。

前記結着剤は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子からなることが好ましい。

前記酸化チタン粉末と前記結着剤との合計に占める前記酸化チタン粉末の含有率は、50重量%以上99重量%以下であることが好ましい。

前記多孔膜の厚みは、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

前記セパレータの厚みは、 $8 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

多孔膜が、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されることにより、発熱によ

り樹脂シートからなるセパレータとともに多孔膜が収縮するという特許文献1、2の提案における懸念を回避できる。

【0016】

また、200℃未満の結晶融点および200℃未満の分解開始温度を有さず、多孔膜に用いる結着剤の熱分解や熱変形に対する耐性が向上していることから、樹脂の軟化や焼失による多孔膜の変形という特許文献3の提案における懸念を回避できる。

また、結着剤が、非水溶性であるため、これを水溶性高分子を含む高性能負極と組み合わせても、負極の変形による歩留低下という特許文献4の提案における懸念を回避できる。

。

【0017】

さらに、多孔膜が、酸化チタン粉末を含むことから、アルミナ粉末を用いる場合のように、多孔膜の細密充填構造、空隙率および孔径の制御が困難であるという問題と、電極表面や混練機の釜を痛めるという問題は生じない。また、シリカ粉末を用いる場合のように、電解液によりシリカが侵されて寿命と信頼性が阻害されるという懸念もない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明に係る多孔膜は、以下に詳述する正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、その表面に接着していなければならない。多孔膜をセパレータ上に形成した場合、先述のように、多孔膜自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡部に起因する多量の発熱によってセパレータとともに多孔膜が収縮する、という欠点を回避することができないからである。

【0019】

また、多孔膜単独をシート状に成形しようとするれば、シート形状を保持する観点から、その厚みを相当に大きくする必要がある上、多量の結着剤を必要とする。従って、電池特性および設計容量の観点から、多孔膜単独からなるシートは実用性に乏しい。

【0020】

本発明に係る多孔膜は、酸化チタン粉末および結着剤からなり、結着剤は、非水溶性である必要がある。その理由は、先述のように、高性能負極の殆どがセルローズ系樹脂などの水溶性高分子を増粘剤として含む点にある。仮に、多孔膜に水溶性の結着剤を用いるとすれば、多孔膜の原料を水に溶解または分散させる必要がある。そのため、製造過程で、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜中に含まれる水により膨潤し、負極が変形し、歩留が大幅に低下するという不具合を引き起こす。

【0021】

ここで「結着剤が非水溶性である」とは、結着剤を水と混合しても、実質的に均一な溶液が得られないことを意味する。逆に、結着剤は、有機溶媒に均一に溶解するものであることが望ましい。

【0022】

結着剤は、複数種の組み合わせであってもよい。ただし、そのうちの少なくとも1種は、200℃未満の結晶融点および200℃未満の分解開始温度のいずれをも有さないことが必須となる。結着剤は、非結晶性のもの（結晶融点を有さず、200℃以上の分解開始温度を有するもの）であることが特に好ましい。

【0023】

その理由は、先述のように、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超える点にある。このような高温においては、結晶性であって結晶融点が200℃未満の結着剤や、非結晶性であって分解開始温度が200℃未満の結着剤は、過度の軟化や焼失を起こし、多孔膜を変形させ、異常過熱を引き起こすことになる。

【0024】

結着剤は、ゴム弾性を有することが好ましい。ゴム弾性を有する結着剤含む多孔膜は、耐衝撃性に優れるためである。ゴム弾性を有する結着剤を用いると、特に、正極と負極と

をセパレータを介して捲回する際に、ひび割れなどが生じにくいいため、捲回型極板群を具備する電池の生産歩留を高く維持することができる。そのような結着剤の好ましい一例として、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を挙げることができる。また、このようなゴム性状高分子のうち、商業的入手が可能な商品として、日本ゼオン（株）製の BM-720H などの変性アクリロニトリルゴムを挙げることができる。

#### 【0025】

多孔膜に用いるフィラーは、結着剤と同程度の耐熱性を有し、リチウムイオン電池の使用環境下で電気化学的にも安定であり、ペースト化（塗料化）にも適することが望まれる。酸化チタン粉末は、これらの要件を満たしており、200℃以上でも熱的に安定であり、リチウムイオン電池の使用環境下で電気化学的にも安定であり、ペースト化（塗料化）も容易である。

#### 【0026】

酸化チタン粉末は、ルチル型よりも、アナターゼ型の方が好ましい。アナターゼ型酸化チタンの表面は、塩基性サイトを有し、これが結着剤中に含まれる酸性基と結合して、多孔膜の構造を安定化させるからである。従って、アナターゼ型酸化チタンを用いる場合には、形状維持性、結着力、耐電解液性および耐電位性に優れた多孔膜を得ることができる。

。

#### 【0027】

多孔膜中の空隙の孔径や分布が不均一であると、リチウムデンドライトが成長し易く、電池の信頼性が損なわれるため、多孔膜中の空隙の孔径は  $0.1\mu\text{m}$  ( $100\text{nm}$ ) 以下であることが好ましく、 $0.02\sim 0.07\mu\text{m}$  ( $20\sim 70\text{nm}$ ) であることがさらに好ましい。また、このような空隙が均一に分布していることが望まれる。以上の観点から、酸化チタン粉末の粒径は  $0.1\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。また、酸化チタン粉末の個数基準における平均粒径（メディアン径）は  $0.04\sim 0.1\mu\text{m}$  であることが好ましい。

なお、酸化チタンの粒径は、例えば原材料としてイルメナイトを用いる場合には、硫酸によるイルメナイトの溶解物を、反応槽中で沈降により分離させる際の反応時間により、制御することができる。

#### 【0028】

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率は、50重量%以上99重量%以下であることが好ましい。酸化チタン粉末の含有率が、50重量%未満では、結着剤の量が過多となり、酸化チタン粉末の隙間により構成される細孔構造の制御が困難になる。また、酸化チタン粉末の含有率が、99重量%をこえると、結着剤の量が過少となり、多孔膜の極板表面に対する密着性が低下する。その結果、多孔膜の脱落により、短絡防止機能が小さくなる。なお、酸化チタン粉末は、他の無機フィラーと併用してもよいが、その量は少ない方がよく、酸化チタン粉末の50重量%未満であることが望まれる。

。

#### 【0029】

多孔膜の厚みは、特に限定されないが、多孔膜による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、 $0.5\sim 20\mu\text{m}$  であることが好ましい。この場合、現在、一般的に用いられているセパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和を、 $15\sim 30\mu\text{m}$  に制御することが可能である。なお、粒径の小さい酸化チタン粉末を用いる場合、多孔膜の空隙の孔径を小さく制御できることから、多孔膜の薄膜化に有利となる。すなわち、粒径の小さい酸化チタン粉末を用いることにより、多孔膜の厚さを薄くしても、一定レベルの特性を得ることができることから、電池缶内の電極の占有比率を大きくして容量を高めることが可能である。

#### 【0030】

セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から、 $8\sim 30\mu\text{m}$  であることが好ましい。

#### 【0031】

負極は、少なくとも負極活物質、ゴム性状高分子および水溶性高分子を含む。

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。

#### 【0032】

負極には、前述のようにリチウムイオン受入れ性を向上させる観点から、負極結着剤としてゴム性状高分子が用いられる。このようなゴム性状高分子としては、スチレン単位およびブタジエン単位含むものが好ましく用いられる。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、SBRの変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。

#### 【0033】

ゴム性状高分子は、水溶性高分子からなる増粘剤と併用する必要がある。ここで、水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にカルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

#### 【0034】

負極に含まれるゴム性状高分子および水溶性高分子の量は、負極活物質100重量部あたり、それぞれ0.1~5重量部および0.1~5重量部であることが好ましい。

#### 【0035】

正極は、少なくとも正極活物質と正極結着剤と導電剤を含む。

正極活物質としては、複合酸化物を挙げることができる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。

#### 【0036】

正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、変性アクリロニトリルゴム粒子(日本ゼオン(株)製のBM-500Bなど)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド(PEO)、変性アクリロニトリルゴム(日本ゼオン(株)製のBM-720Hなど)などと組み合わせて用いることが好ましい。PVDFは、単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

#### 【0037】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0038】

非水溶媒からなる電解液には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などの各種リチウム塩を溶質として用いることができる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

#### 【0039】

正極および/または負極上に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート(VC)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、VCやCHBの変性体などを用いることもできる。

#### 【0040】

セパレータは、リチウムイオン電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のオレフィン系樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

#### 【0041】



以下、実施例および比較例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

#### 《比較例 1》

##### (a) 正極の作製

コバルト酸リチウム 3 kg と、結着剤としての呉羽化学 (株) 製の PVDF # 1320 (PVDF を 12 重量% 含む N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液) 1 kg と、導電剤としてのアセチレンブラック 90 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを 15  $\mu$ m 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを 160  $\mu$ m に制御した。その後、円筒型電池 (品番 18650) の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

#### 【0042】

##### (b) 負極の作製

人造黒鉛 3 kg と、日本ゼオン (株) 製の BM-400B (結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体 (ゴム粒子) を 40 重量% 含む水性分散液) 75 g と、増粘剤としての CMC 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを 10  $\mu$ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 180  $\mu$ m に制御した。その後、円筒型電池 (品番 18650) の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

#### 【0043】

##### (c) 電解液の調製

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とを体積比 2 : 3 : 3 で含む混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 mol/L の濃度で溶解し、さらにビニレンカーボネート (VC) を 3 重量% 添加して、電解液を調製した。

#### 【0044】

##### (d) 電池の組み立て

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、厚さ 20  $\mu$ m のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型 (18650) のリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0045】

#### 《比較例 2》

##### (a) 多孔膜の原料ペーストの調製

篩いにかけて最大粒径が 0.1  $\mu$ m となるように分級したアナターゼ型の酸化チタン粉末 (メディアン径 0.09  $\mu$ m) を 970 g と、日本ゼオン (株) 製の BM-720H (結着剤としてのアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を 8 重量% 含む NMP 溶液) 375 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。

#### 【0046】

##### (b) 電池の組み立て

多孔膜の原料ペーストを、ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータの両面に塗布し、乾燥して、セパレータの表面に接着された片面あたりの厚さ 5  $\mu$ m の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有するセパレータを用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0047】

ここで、酸化チタン粉末および結着剤の物性評価方法について説明する。

##### [1] 酸化チタン粉末の粒度分布とメディアン径

平均粒径の測定は、レーザー回折散乱式粒度分布径 (MALVERN 社製の MALVERN Master Si zet 2000) および遠心式粒度分布測定装置 ((株) 島津製作所製の SA-CP3) を用いて行っ

た。得られた粒度分布から酸化チタンの最大粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを確認した。

【0048】

[2] 結着剤の結晶融点もしくは分解開始温度

結着剤の試料の示差走査熱量測定(DSC: differential scanning calorimetry)および熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA: thermogravimetry-differential thermal analysis)を行い、DSC測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度を、結晶融点もしくは分解開始温度とした。

【0049】

[3] 結着剤と水との親和性

常温常圧下で、水に対する結着剤の溶解度を測定し、溶解度が1重量%以下の場合を、「非水溶性」とであると判断した。

【0050】

以下に、本実施例で用いた酸化チタン粉末の物性を示す。

<1> 表面の塩基性:  $\text{pH}=8$

<2> 耐熱性:  $800^{\circ}\text{C}$ 以上

【0051】

以下に、BM-720H(アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子)の物性を示す。

<1> 結晶融点: なし(非結晶性)

<2> 分解開始温度:  $320^{\circ}\text{C}$

<3> 水との親和性: 非水溶性

【0052】

《実施例1》

上記の多孔膜の原料ペーストを、正極フープの両面に塗布し、乾燥して、正極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する正極を用いたこと以外、比較例1と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0053】

《実施例2~8》

上記の多孔膜の原料ペーストを、負極フープ上に塗布し、乾燥して、片面あたり $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ または $30\mu\text{m}$ の厚さの多孔膜を負極の表面に接着された状態で形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、比較例1と同様にして、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0054】

《実施例9~14》

ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータの厚みを、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ または $40\mu\text{m}$ としたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0055】

《実施例15~20》

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、30重量%、50重量%、70重量%、90重量%、95重量%または99重量%としたこと以外、実施例4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0056】

《比較例3~4》

結着剤として、BM-720Hの代わりに、水溶性のCMCまたは非水溶性のPVDF(結晶融点 $174^{\circ}\text{C}$ )を用いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、

実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり  $5\mu\text{m}$  である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0057】

なお、CMC を用いた比較例 3 においては、原料ペーストの分散媒として、NMP の代わりに水を用いた。CMC は、結晶融点を有さず、非結晶性であり、分解開始温度は  $245^{\circ}\text{C}$  であった。PVDF の分解開始温度は  $360^{\circ}\text{C}$  であった。

【0058】

《比較例 5》

メディアン径  $0.09\mu\text{m}$  の酸化チタン粉末の代わりに、メディアン径  $0.3\mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナを用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり  $5\mu\text{m}$  である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

$\alpha$ -アルミナには、住友化学工業（株）製の AKP50（表面の  $\text{pH}=9$ 、BET 比表面積：約  $10\text{m}^2/\text{g}$ 、耐熱性： $250^{\circ}\text{C}$  以上）を用いた。

【0059】

《比較例 6》

負極の作製において、負極結着剤としての BM400B と増粘剤としての CMC の代わりに、人造黒鉛に対して 8 重量% の PVDF を用い、負極ペーストの分散媒には NMP を用いた。ここで、PVDF には、正極の結着剤として用いた PVDF #1320 を用いた。以上の他は、実施例 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり  $5\mu\text{m}$  である円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】

多孔膜の構成を表 1 にまとめて示す。また、セパレータの厚みと負極結着剤の種類を表 2 にまとめて示す。さらに、作製した電池を以下に示す方法で評価し、その結果を表 2～3 に記す。

【0061】

【表 1】

電池 No.	多孔膜層						
	接着箇所	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	フィラー		結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	分解開始 温度( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例 1	正極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 2	負極	0.5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 3	負極	1	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 4	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 5	負極	10	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 6	負極	15	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 7	負極	20	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 8	負極	30	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 9	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 10	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 11	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 12	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 13	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 14	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
実施例 15	負極	5	酸化チタン	30	BM720H	なし	320
実施例 16	負極	5	酸化チタン	50	BM720H	なし	320
実施例 17	負極	5	酸化チタン	70	BM720H	なし	320
実施例 18	負極	5	酸化チタン	90	BM720H	なし	320
実施例 19	負極	5	酸化チタン	95	BM720H	なし	320
実施例 20	負極	5	酸化チタン	99	BM720H	なし	320
比較例 1	なし	-	-	-	-	-	-
比較例 2	セパレータ	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
比較例 3	負極	5	酸化チタン	97	CMC	なし	245
比較例 4	負極	5	酸化チタン	97	PVDF	174	360
比較例 5	負極	5	$\alpha$ -アルミナ	97	BM720H	なし	320
比較例 6	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320

## 【0062】

## [多孔膜の密着性]

正極、負極またはセパレータ上に塗布後、乾燥して、得られた直後の多孔膜の状態を目視観察した。欠け、クラックもしくは脱落の痕跡が見られず、状態が良好なものを「OK」として表2中に示した。

## 【0063】

## [負極外観]

負極上に多孔膜の原料ペーストを塗布後、乾燥して、多孔膜が形成された直後の負極の状態を目視観察した。寸法変化などの不具合が見られたものを「変化あり」、その他を「変化なし」として表2中に示した。

## 【0064】

## [多孔膜の柔軟性]

正極と負極とを、ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回する際、正極、負極およびセパレータのいずれかに形成された多孔膜の主に巻芯近くの状態を目視観察した。各電池に付き、10個ずつ捲回極板群を作製し、捲回によって欠け、クラックもしくは脱落が生じた極板群の数量を表2中に示した。

## 【0065】

【表 2】

電池 No.	セパレータ 厚み (μm)	負極 結着剤	多孔膜層		負極外観
			密着性	柔軟性 (不良数)	
実施例 1	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 8	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
実施例 9	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 10	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 11	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 12	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 13	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 14	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 15	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 16	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 17	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 18	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 19	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
実施例 20	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
比較例 1	20	BM400B+CMC	-	-	変化なし
比較例 2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
比較例 3	20	BM400B+CMC	OK	8	変化あり
比較例 4	20	BM400B+CMC	OK	5	変化なし
比較例 5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
比較例 6	20	PVDF	OK	2	変化なし

## 【0066】

## [電池設計容量]

電池ケースの直径 18 mm に対し、捲回極板群の直径は、挿入性を重視して 16.5 mm とした。この場合において、正極活物質 1 g あたりの容量を 142 mAh として、正極重量から電池設計容量を求め、表 3 中に示した。

## 【0067】

## [電池の充放電特性]

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2 度の予備充放電を行い、45℃環境下で 7 日間保存した。その後、20℃環境下で、以下の 2 パターンの充放電を行った。

## 【0068】

## (1) 第 1 パターン

定電流充電: 1400 mA (終止電圧 4.2 V)

定電圧充電: 4.2 V (終止電流 100 mA)

定電流放電: 400 mA (終止電圧 3 V)

## (2) 第 2 パターン

定電流充電: 1400 mA (終止電圧 4.2 V)

定電圧充電: 4.2 V (終止電流 100 mA)

定電流放電: 4000 mA (終止電圧 3 V)

このときの充放電容量を表 3 中に示した。

## 【0069】

## [釘刺し安全性]

充放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電：1400mA（終止電圧4.25V）

定電圧充電：4.25V（終止電流100mA）

充電後の電池に対して、その側面から、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5mm/秒または180mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を表3中に示した。

## 【0070】

## 【表3】

電池 No.	電池							
	設計 容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s 到達温度		釘速度 180mm/s 到達温度	
					1 秒後 (℃)	90 秒後 (℃)	1 秒後 (℃)	90 秒後 (℃)
実施例 1	1944	1941	1939	1822	72	90	68	87
実施例 2	2008	2010	2007	1879	76	89	69	93
実施例 3	2001	1999	1997	1883	71	91	74	94
実施例 4	1943	1941	1939	1823	74	92	72	89
実施例 5	1872	1875	1874	1764	68	88	76	90
実施例 6	1801	1799	1796	1691	69	94	68	96
実施例 7	1729	1730	1728	1622	77	89	70	91
実施例 8	1584	1581	1576	1386	73	94	75	96
実施例 9	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94
実施例 10	2094	2090	2086	1964	70	96	72	87
実施例 11	2014	2016	2012	1904	65	93	72	94
実施例 12	1873	1874	1870	1764	74	94	71	90
実施例 13	1800	1797	1793	1679	71	89	73	94
実施例 14	1656	1653	1649	1486	68	87	71	90
実施例 15	2017	1848	1822	1472	71	95	73	91
実施例 16	2016	1988	1961	1737	65	88	69	91
実施例 17	2015	1999	1989	1812	70	94	72	89
実施例 18	2017	2019	2015	1894	70	93	68	88
実施例 19	2014	2015	2009	1884	73	91	73	88
実施例 20	2015	2015	2011	1888	69	88	74	92
比較例 1	2015	2014	2003	1888	146	-	138	-
比較例 2	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93
比較例 3	2012	2014	2004	1881	88	147	76	101
比較例 4	2015	2016	2011	1897	76	141	73	94
比較例 5	1943	1941	1939	1821	74	94	72	89
比較例 6	1944	1911	1889	1759	70	93	69	90

## 【0071】

以下、評価結果について説明する。

まず、多孔膜が存在しない比較例1では、釘刺し速度の如何に関わらず、1秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜を正極または負極上に形成した実施例1および2では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。

## 【0072】

全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池においてセパレータが

広範囲に及んで溶融していた。ただし、実施例 1 および 2 については、多孔膜がその原形を留めていた。このことから、多孔膜の耐熱性が十分である場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱に対して膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止でき、過剰な発熱を防げるものと考えられる。

#### 【0073】

一方、多孔膜をセパレータ上に形成した比較例 2 では、釘刺し速度が遅い場合に発熱が促進されていることがわかる。比較例 2 の電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの溶融に伴い、多孔膜も変形していることが確認できた。如何に多孔膜自身に耐熱性があっても、多孔膜を水平方向に支持する基板がセパレータであり、これが収縮もしくは溶融を起こす場合、セパレータの形状変化に多孔膜が追従せざるを得ないと考えられる。

#### 【0074】

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが接触（短絡）すると、ジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が溶融し、強固な短絡部を形成する。その結果、ジュール熱の発生が継続され、正極が熱的に不安定となる温度領域（160℃以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。

#### 【0075】

また、釘刺し速度を減じた場合には、局所的な発熱の促進が観察できた。釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に到達するのが早まるものと考えられる。

一方、釘刺し速度を増して、単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積に分散されることになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に達しにくくなると考えられる。

#### 【0076】

現在、各種用途において、リチウムイオン二次電池の安全性規格が厳しくなりつつある。そのような中で、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず、熱暴走を抑止することが可能な本発明は、極めて実用性が高いといえる。

#### 【0077】

多孔膜の厚みについては、多孔膜の厚みが大きすぎる実施例 8 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するためには、多孔膜の厚みを 20  $\mu\text{m}$  以下とすることが望ましい。ただし、多孔膜が薄すぎると、安全性を高める効果が小さくなると考えられるため、0.5  $\mu\text{m}$  以上とすることが望ましい。

#### 【0078】

セパレータの厚みが大きすぎる実施例 14 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するには、セパレータの厚みを 30  $\mu\text{m}$  以下とすることが望ましい。ただし、セパレータの溶融に伴う発熱を十分に抑止するには、8  $\mu\text{m}$  以上とすることが望ましいと考えられる。

#### 【0079】

次に、多孔膜における酸化チタン粉末の含有率について説明する。

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率が少ない（結着剤が多い）実施例 15 では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、結着剤が過剰なため、酸化チタン粒子の隙間が十分に確保できなくなり、多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。従って、本発明の効果を十分に具現化するには、酸化チタン粉末の含有率を 50 重量%以上とすることが望ましい。ただし、酸化チタン粉末の含有率が多すぎると、結着剤の含有率が少なくなり、多孔膜の脱落や欠けが発生し易くなると考えられるため、酸化チタン粉末の含有率は 99 重量%以下であることが望ましい。

#### 【0080】

多孔膜中の結着剤として、CMCを用いた比較例3およびPVDFを用いた比較例4では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜も変形していることが確認できた。

#### 【0081】

この理由は以下のように考えることができる。

比較例3では、短絡によるジュール熱により、CMC（分解開始温度245℃）が焼失して、多孔膜の粘着性が損なわれたものと考えられる。また、比較例4では、PVDF（結晶融点174℃）の融解により、多孔膜の変形が起こったものと考えられる。また、いずれの場合も、釘の貫通により、強固な短絡箇所が形成され、発熱を抑止できなかったものと考えられる。

#### 【0082】

従って、多孔膜には、それ自身の焼失や溶融が起こりにくい結着剤、具体的には200℃未満の結晶融点および200℃未満の分解開始温度を有さない結着剤を、少なくとも1種用いることが必須となる。表1の結果からは、非結晶性で耐熱性が高いアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子（熱分解開始温度320℃）を好ましく用い得ることが解る。

#### 【0083】

アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子は、ゴム弾性を有する。この性質は、捲回極板群の構成において非常に有利に働くことになる。例えば、結着剤がゴム弾性を有する実施例4では、捲回後の多孔膜は形状を十分に保持しており、不良なしとなっている。一方、比較例3および4では、多孔膜の柔軟性の評価が芳しくない結果（10個中の不良数がそれぞれ8個および5個）を示している。

#### 【0084】

また、比較例3では、多孔膜の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜中に含まれる水により、膨潤した結果であると考えられる。このような歩留の低い生産を回避するためには、多孔膜には非水溶性の結着剤を用い、多孔膜の原料ペーストの分散媒として水を用いないことが必須となる。より一般的には、負極活物質層の原料ペースト（負極ペースト）で用いる分散媒とは異なる分散媒を用いて多孔膜を形成することが必須であるといえる。

#### 【0085】

また、酸化チタン粉末に代えて、 $\alpha$ -アルミナを用いた比較例5では、酸化チタンが $\alpha$ -アルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。しかしながら、 $\alpha$ -アルミナを用いる場合には、多孔膜を薄くするほど、電池特性の特性にばらつきが見られた。従って、多孔膜を薄く形成する場合には、 $\alpha$ -アルミナよりも、酸化チタンを用いる方が好ましいと言える。

#### 【0086】

$\alpha$ -アルミナを用いた多孔膜が薄くなるほど電池特性の特性にばらつきが見られた理由は、 $\alpha$ -アルミナでは0.1  $\mu\text{m}$  (100 nm) 以下の孔径を有する空隙を均一に形成することができないためと考えられる。このことは、 $\alpha$ -アルミナを用いた多孔膜の場合、ある程度の厚さが必要となることを意味する。

#### 【0087】

次に、負極の構成について説明する。

比較例6に示すように、負極結着剤としてPVDFを用いても、安全性の確保は可能である。しかしながら、負極結着剤の含有量が多くならざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減する。また、PVDFの性質に由来して、負極板が硬くなり、多孔膜の柔軟性を活かすことができない。従って、SBRのようにゴム弾性を有し、少量でも十分な粘着性を負極活物質層に与え得る結着剤を、水溶性の結着剤（CMCなど）と併用することが望ましいと考えられる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0088】



以上のように、本発明によれば、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の変形を防止でき、また、耐熱性に優れた多孔膜を従来の樹脂シートからなるセパレータと併用することにより、リチウムイオン二次電池において十分な安全性を確保することが可能となる。本発明は、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極を用いる場合に特に有効であり、そのような負極を具備するリチウムイオン二次電池の生産性を向上させることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の変形を防止するとともに、リチウムイオン二次電池の安全性を高める。

【解決手段】 複合リチウム酸化物からなる正極、リチウムイオンが出入り可能な負極、セパレータ、非水溶媒からなる電解液ならびに前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜を具備し、前記多孔膜は、酸化チタン粉末および結着剤からなり、前記結着剤は、非水溶性であるとともに200℃未満の結晶融点を有さず、かつ200℃以上の分解開始温度を有し、前記負極が、ゴム性状高分子および水溶性高分子を含むリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-010423
受付番号	50400079512
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月19日

特願 2 0 0 4 - 0 1 0 4 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社